

009367907

WPI Acc No: 1993-061386/ 199308

Resin tube for vehicle fuel dispenser - comprises fluorine-contg. resin layer, polyamide resin outer layer, and intermediate layer crosslinked by irradiation

Patent Assignee: TOKAI RUBBER IND LTD (TOKG )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5008353	A	19930119	JP 91189168	A	19910703	199308 B
JP 3134371	B2	20010213	JP 91189168	A	19910703	200111

Priority Applications (No Type Date): JP 91189168 A 19910703

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 5008353	A	4	B32B-027/30		
------------	---	---	-------------	--	--

JP 3134371	B2	4	B32B-027/30	Previous Publ. patent JP 5008353	
------------	----	---	-------------	----------------------------------	--

Abstract (Basic): JP 5008353 A

Tube comprises an inner layer of F-contg. resin and an outer layer of polyamide resin and an intermediate layer cross-linked by irradiating radiation beams.

The F-contg. resin is e.g., polyvinylidene fluoride, polychlorotrifluoroethylene, ethylene/tetrafluoroethylene copolymer or ethylene/chlorotrifluoroethylene copolymer or its graft copolymer or their blend. The polyamide is e.g., Nylon-6, -66, -610, -612, -11 or -13. The outer layer and/or the inner layer is blended opt. with a crosslinking aid (e.g. hexane diol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, glycerol propoxytriacylate, trimethylolpropane ethoxytriacylate, pentaerythritol acrylate, triallyl isocyanurate, trishydroxyethyl isocyanuric acrylate).

USE/ADVANTAGE - The intermediate layer improves markedly the adhesion of outer and inner layers and prepd. easily under its quality control with high productivity. It is used as fuel dispensing tubes for vehicles.

特開平5-8353

(43) 公開日 平成5年(1993)1月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30		D 8115-4F		
1/08		Z 6617-4F		
27/34				
B 6 0 K 15/03				
		8920-3D	B 6 0 K 15/02	
			審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)	

(21) 出願番号 特願平3-189168

(22) 出願日 平成3年(1991)7月3日

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 伊藤 弘昭

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 樹脂チューブ

(57) 【要約】

【目的】 複雑な表面化学処理を行わずに、フッ素樹脂層とポリアミド樹脂層の接着性を向上させ、多層構造の樹脂チューブの層間剥離を防止する。

【構成】 少なくとも内側層と外側層の二層を有する樹脂チューブにして、内側層がフッ素樹脂にて形成される一方、外側層がポリアミド樹脂にて形成されてなり、且つそれら内側層と外側層のポリマー分子間に、放射線照射による架橋構造が導入されている樹脂チューブ。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも内側層と外側層の二層を有する樹脂チューブにして、該内側層がフッ素樹脂にて形成される一方、該外側層がポリアミド樹脂にて形成されなり、且つそれら内側層と外側層のポリマー分子間に、放射線照射による架橋構造が導入されていることを特徴とする樹脂チューブ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、車両用燃料配管等に好適に用いられる樹脂チューブに係り、特に、フッ素樹脂層とポリアミド樹脂層とを積層してなる積層構造の樹脂チューブに関するものである。

【0002】

【背景技術】 従来から、自動車等で使用されている各種配管用チューブには、種々の素材のものがあり、例えば燃料配管や、その連結用等に用いられているチューブには、金属製チューブや樹脂製チューブ等が使用されている。而して、金属製のチューブは、錆が発生する不具合があると共に、非常に重く、車両の軽量化に対応し得ないことから、近年では、軽量で、錆が発生しない、樹脂製チューブが多く使用されてきており、ポリアミド樹脂製のチューブ等が利用されている。

【0003】 しかしながら、ポリアミド樹脂製の単層チューブは、ガソリンの透過量が多く、環境汚染の問題を内在していることから、ポリアミド樹脂層の内側に、ガソリンバリアー性能の高いフッ素樹脂層を施して、二層構造のチューブとして、ガソリン透過量を低減させることが考えられている。ところが、フッ素樹脂とポリアミド樹脂の接着性が悪いことから、そのようなチューブでは、使用中に層剥離が生じる恐れがあり、チューブが閉塞される可能性があったのである。

【0004】 なお、チューブの層剥離を防止するためには、フッ素樹脂層の表面に化学処理を施すことによって、活性基を導入して、層間接着性を改善することが考えられる。しかしながら、かかる表面化学処理は、先ずフッ素樹脂からなる内側層を押出成形して、これをナトリウム-アンモニア錯体やナトリウム-ナフタレン錯体を含む化学処理液に浸漬して、活性基を導入した後に、該内側層の表面を洗浄し、乾燥することとなり、しかる後に、該内側層の外側に、ポリアミド樹脂によって外側層を積層しなければならない。従って、その場合には、製造工程が大幅に複雑となると共に、化学処理液の表面処理能力の管理やチューブ洗浄時の表面の洗浄度の管理といった、品質管理が難しくなる不具合があるのである。

【0005】

【解決課題】 このような事情を背景として、本発明は為されたものであって、その解決課題とするところは、複雑な表面化学処理を施すことなく、フッ素樹脂層とポリ

2

アミド樹脂層の接着性を高め、以て層間剥離の恐れのない積層構造の樹脂チューブを得ることにある。

【0006】

【解決手段】 そして、上記の課題を解決するために、本発明にあっては、少なくとも内側層と外側層の二層を有する樹脂チューブにして、該内側層がフッ素樹脂にて形成される一方、該外側層がポリアミド樹脂にて形成されなり、且つそれら内側層と外側層のポリマー分子間に、放射線照射による架橋構造が導入されていることを特徴とする樹脂チューブを、その要旨とするものである。

【0007】

【具体的構成】 ところで、本発明に従う樹脂チューブにおいて、その内側層を形成するフッ素樹脂、及びその外側層を形成するポリアミド樹脂は、特別なものではなく、放射線照射によって架橋構造が形成されるポリマーであれば何れも使用することができる。

【0008】 例えば、フッ素樹脂としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(ETFE)、エチレンとポリクロロトリフルオロエチレンの共重合体(ECTFE)等の共重合体や、各種グラフト重合体及びブレンド体を使用され得る。

【0009】 また、ポリアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系を問わず、公知の各種のものを使用することができ、ラクタムの重合体、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合体、及びこれらの共重合体やこれらのブレンド物の中から、適宜に選択して使用される。なお、具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等を挙げることができる。

【0010】 そして、それら樹脂材料には、架橋効率を高めるために、必要に応じて、架橋助剤が添加され得る。そのような架橋助剤のよく知られているものには、HDDA(ヘキサジオールジアクリレート)、TPGDA(トリプロピレングリコールジアクリレート)、DEGDA(ジエチレングリコールジアクリレート)、TEGDA(テトラエチレングリコールジアクリレート)、TMPTA(トリメチロールプロパントリアクリレート)、GPTA(グリセロールプロポキシトリアクリレート)、TMPEOTA(トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート)、PETA(ペンタエリスリトールアクリレート)、TAIC(トリアリルイソシアヌレート)、THEICA(トリスヒドロキシエチルイソシアヌリックアクリレート)、SnCl<sub>2</sub>等があり、本発明でも、それらの何れもが使用可能である。なお、具体的な架橋助剤の種類や添加量は、使用する樹脂材料の種類や所望の架橋程度に応じて決定されることとなる。また、必要とされる場合には、かかる樹脂材料

に、その他の特性付与剤や添加剤を適宜に加えても、何等差し支えない。

【0011】そして、それらフッ素樹脂及びポリアミド樹脂のそれぞれを、通常使用されている二軸スクリーン押出機等を用いて、熔融温度領域下において均一に混練せしめた後、通常のチューブ押出成形操作に従って、フッ素樹脂にて内側層を、ポリアミド樹脂にて外側層を形成して、目的とする積層構造の樹脂チューブを成形する。例えば、二層構造のチューブを形成する場合には、所定のマンドレル上に同時押出成形によって、内側層と外側層からなる管状体を形成せしめ、その状態で該管状体を硬化乃至は固化せしめることによって、内径が規定されたチューブを成形することができるのである。なお、マンドレルを用いずに成形を行なうことも可能である。また、チューブの肉厚は用途に応じて適宜に決定されるところであるが、例えば自動車用の燃料配管用チューブ等では、内側層の肉厚は0.3mm程度、外側層の肉厚は0.7mm程度が好ましい。

【0012】次いで、本発明においては、かかるチューブに放射線を照射することによって、内側層を形成しているフッ素樹脂及び外側層を形成しているポリアミド樹脂を架橋せしめることとなるのであり、特に、内側層と外側層のポリマー分子間において、架橋構造を導入せしめることによって、それら両層間の接着性が効果的に改善され得るのである。その際、放射線には、通常、電子線や、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等の電磁波が採用されることとなる。また、照射量は、樹脂材料の種類や架橋助剤の種類、及び必要とされる接着程度等に応じて適宜に調整されることとなる。このように、本発明では、放射線照射処理によって、層間接着性を改善するところから、従来の表面化学処理に比して、工程が著しく簡略で、品質管理も容易となり、優れたチューブ生産性を達成できるのである。

【0013】なお、本発明に従う樹脂チューブには、その外側に、ゴム材料や軟質樹脂、熱可塑性エラストマー等のソリッド体や発泡体等によって、0.5~2mm程度の厚みの保護層を設けるようにしても良い。そして、かかる保護層と樹脂チューブとの接着が必要な場合には、接着剤を施してもよいが、前記放射線の照射を、樹脂チ

ューブに保護層を積層した後に行なうことによって、接着剤を用いずに、樹脂チューブと保護層を接着することが可能である。

【0014】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0015】まず、通常の押出成形手法に従って、下記表1に示す如き層構成にて、実施例として4本、比較例として2本の二層構造のチューブを形成した。なお、形成したチューブは、内径：6mmφ、外径：8mmφであり、内側層の肉厚を0.3mm、外側層の肉厚を0.7mmとした。そして、実施例の4本のチューブについては、放射線（ここでは電子線を使用）を照射して、架橋させた。なお、比較例1のチューブには、内側層に対して表面化学処理を施した後に、外側層を積層した。また、比較例2のチューブには、放射線照射も表面化学処理も行なわなかった。

【0016】かくして得られた各チューブより、1インチ幅の試験片を採取して、JIS-K-6301の180度剥離試験に準拠して、剥離強度を調べ、その結果を表1に併せて示した。なお、表1中の略号は、以下の通りである。

ETFE：エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体

F-1：軟質フッ素樹脂（商品名：セラルソフトG180、セントラル硝子株式会社製）

F-2：F-1とポリビニリデンフルオライドを50：100（重量比）の割合で混合したブレンド材

TAIC：トリアリルイソシアヌレート

PA12可：ナイロン12、可塑剤配合

【0017】

【表1】

表 1

			実 施 例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
チューブ構成	内側層	フッ素樹脂	ETFE	F-1	F-2	F-2	ETFE	ETFE
		架橋助剤	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	—	—
		重量%	5	5	5	5	—	—
	外側層	ポリアミド樹脂	PA12可	PA12可	PA12可	PA12可	PA12可	PA12可
		架橋助剤	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	—	—
		重量%	5	5	5	5	—	—
放射線照射			有	有	有	有	無 <sup>(*)</sup>	無
照射量 (Mrad)			10	10	10	20	—	—
剝離強度(kgf/inch)			2.9	3.3	3.0	3.6	3.2	0.1

(\*) 内側層に表面化学処理を実施。

【0018】かかる表1の結果より明らかなように、単に内側層と外側層を積層しただけの比較例2のチューブでは、剥離強度が低く、層剥離が生じる可能性を有している。また、比較例1のチューブは、表面化学処理の実施により、剥離強度が向上されているものの、表面化学処理に伴って製造工程が複雑化した。これに対して、実施例1～4のチューブは、放射線照射のみの簡単な処理にて、剥離強度が効果的に向上せしめられているのである。

【0019】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に従う樹脂チューブにあっては、放射線照射によって、内側層と外側層のポリマー分子間に、架橋構造が導入されていることから、フッ素樹脂にて形成される内側層と、ポリアミド樹脂にて形成される外側層との接着性が、効果的に改善され、以て層間剥離の問題が有利に解消されているのである。そして、放射線照射処理は、従来の表面化学処理に比べて、工程が極めて簡便であると共に、品質管理も容易に行ない得ることから、かかる樹脂チューブの生産性は極めて高いのである。